

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-213149

(P2003-213149A)

(43) 公開日 平成15年7月30日 (2003.7.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 L 101/16	Z B P	C 0 8 L 101/16	4 H 0 2 8
C 0 8 K 5/09		C 0 8 K 5/09	4 J 0 0 2
5/10		5/10	5 G 3 0 5
H 0 1 B 3/20		H 0 1 B 3/20	R 5 G 3 1 5
3/44		3/44	P
審査請求		未請求	請求項の数 5
		OL (全 4 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-18011(P2002-18011)

(22) 出願日 平成14年1月28日 (2002.1.28)

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 宮嶋 浩一郎

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ

ンキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性生分解樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 難燃性を有し、かつ燃焼によってハロゲン系ガスを発生せず、更に廃棄された場合に生分解することで環境に対する負荷を低減する難燃性生分解樹脂成形体を提供するための難燃性生分解樹脂組成物を得ること。

【解決手段】 分子内に少なくとも水酸基とカルボキシル基を有する生分解性難燃剤 (1) と生分解性を有する有機高分子化合物 (2) が主成分である難燃性生分解樹脂組成物。生分解性難燃剤 (1) が酒石酸、クエン酸、グルコン酸、乳酸、リンゴ酸、没食子酸の群から選ばれる酸、そのエステル誘導体、または金属塩のいずれか一種以上、あるいは、有機高分子化合物 (2) が多糖類、脂肪族ポリエステル、ポリアミノ酸、ポリビニルアルコール、ポリアルキレングリコールの群から選ばれる一種以上、または前記一種以上を含む共重合体である難燃性生分解樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】分子内に少なくとも水酸基とカルボキシル基を有する生分解性難燃剤(1)と生分解性を有する有機高分子化合物(2)が主成分である難燃性生分解樹脂組成物。

【請求項2】有機高分子化合物(2)が多糖類、脂肪族ポリエステル、ポリアミノ酸、ポリビニルアルコール、ポリアルキレングリコールの群から選ばれる一種以上、または前記一種以上を含む共重合体である請求項1に記載の難燃性生分解樹脂組成物。

【請求項3】生分解性難燃剤(1)が酒石酸、クエン酸、グルコン酸、乳酸、リンゴ酸、没食子酸の群から選ばれる酸、そのエステル誘導体、または金属塩のいずれか一種以上である請求項1又は2に記載の難燃性生分解樹脂組成物。

【請求項4】生分解性難燃剤(1)が酒石酸水素カリウムまたは酒石酸カリウムである請求項3に記載の難燃性生分解樹脂組成物。

【請求項5】有機高分子化合物(2)100重量部に対して、生分解性難燃剤(2)0.1～100重量部配合する請求項1乃至4いずれか記載の難燃性生分解樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性を有しかつ、燃焼によってハロゲン系ガスを発生せず、更に廃棄された場合に生分解することで環境に対する負荷を低減する難燃性生分解樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、熱可塑性樹脂は、その優れた成形加工性、軽量性、耐久性、電気絶縁性などから幅広い分野で活用されている。しかし、金属に代表される無機材料と異なり有機材料であるため、本質的に燃えやすいという欠点を持っている。火災防止の観点から難燃性は必要不可欠であるため、各種の難燃剤を樹脂に配合した難燃性樹脂組成物が提示、公開されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】樹脂への難燃性の付与としては、有機ハロゲン系化合物と三酸化アンチモンを配合し、両者の化学的、物理的相乗効果を利用する方法が一般的であった。しかし、有機ハロゲン系化合物を含む樹脂組成物は、燃焼時もしくは成形加工時または成形品が焼却処理される際に発生するハロゲン系ガスの腐食性などが問題視されていた。

【0004】このような問題を解決するため、水和金属酸化物を添加する方法があるが、難燃性が不十分なため多量に添加する必要があり、用途が限定されていた。また、燐酸エステル、赤リン、金属化合物、窒素化合物などの各種の難燃剤は生分解性を有しないために様々な環境に対する影響が懸念されていた。

【0005】近年、環境に配慮したノンハロゲン系難燃剤として燐酸エステル等のリン系化合物が注目され、家電、OA機器等に使用されるようになってきている。しかし、燐酸エステルは製品廃棄時の土壌の汚染、水質悪化等が懸念されており、環境に対して影響が少ないという環境に配慮した難燃剤という主旨に十分に応えていたとはいえない問題があった。

【0006】さらに、熱可塑性樹脂そのものも産業廃棄物として社会問題となっており、焼却することでガスや熱が発生し、環境への負荷は大きなものとなっていた。そのため、生分解性を有する樹脂が開発され実用化されつつあるが、生分解性樹脂の難燃化は困難であった。従って本発明の目的は、廃棄時の自然環境への悪影響が少ない、難燃性及び生分解性を有する樹脂組成物を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の発明は、分子内に少なくとも水酸基とカルボキシル基を有する生分解性難燃剤(1)と生分解性を有する有機高分子化合物(2)が主成分である難燃性生分解樹脂組成物である。

【0008】第2の発明は、有機高分子化合物(2)が多糖類、脂肪族ポリエステル、ポリアミノ酸、ポリビニルアルコール、ポリアルキレングリコールの群から選ばれる一種以上、または前記一種以上を含む共重合体である第1の発明に記載の難燃性生分解樹脂組成物である。

【0009】第3の発明は、生分解性難燃剤(1)が酒石酸、クエン酸、グルコン酸、乳酸、リンゴ酸、没食子酸の群から選ばれる酸、そのエステル誘導体、または金属塩のいずれか一種以上である第1または第2の発明に記載の難燃性生分解樹脂組成物である。

【0010】第4の発明は、生分解性難燃剤(1)が酒石酸水素カリウムまたは酒石酸カリウムである第3の発明に記載の難燃性生分解樹脂組成物である。

【0011】第5の発明は、有機高分子化合物(2)100重量部に対して、生分解性難燃剤(2)0.1～100重量部配合する第1乃至第4の発明いずれか記載の難燃性生分解樹脂組成物である。

## 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明で用いられる生分解性難燃剤(1)とは、難燃性を有しながら生分解性を示し、分子内に少なくとも水酸基とカルボキシル基を有する物質を意味し、この条件を満たせば特に制限はない。なかでも生分解性が良好であるものが好ましい。例えば酒石酸、クエン酸、グルコン酸、乳酸、リンゴ酸、没食子酸の群から選ばれる酸、そのエステル誘導体、またはその金属塩が挙げられる。金属塩としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩が好ましく、特にカリウム塩が良い。生分解性と難燃性の両特性を十分満たすものとして酒石酸水素カ

リウム、酒石酸カリウムが特に好ましい。これらのいずれか一種、または二種以上の組み合わせで用いられる。

【0013】本発明で用いられる生分解性を有する有機高分子化合物(2)は、一般的に生分解性樹脂として扱われるものであれば特に制限はない。例えば多糖類、脂肪族ポリエステル、ポリアミノ酸、ポリビニルアルコール、ポリアルキレングリコールから選ばれる一種、または二種以上の組み合わせが挙げられる。またはこれらを含む共重合体が挙げられる。多糖類としてはセルロース、デンプン、キトサン及びそれらの誘導体が挙げられる。

【0014】共重合体としては、脂肪族ポリエステルでは例えばポリ-L-乳酸(PLLA)、L-乳酸とD-乳酸とのランダム共重合体等のポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸、ポリエチレンスクシネート、ポリブチレンサクシネート(PBS)、ポリブチレンアジペート等が挙げられる。これらの一種、あるいは二種以上の組み合わせが用いられる。

【0015】本発明では有機高分子化合物(2)100重量部に対して、生分解性難燃剤(1)0.1~100重量部配合するのが好ましい。特に0.2~90重量部が好ましい。前記の範囲外であると、配合量が少ない場合は難燃性が不十分となり、多い場合は難燃性樹脂組成物または成形品としての機械的物性を悪化させるおそれがある。

【0016】本発明における生分解性難燃剤(1)の難燃機構は未だ明らかではないが、分子内に水酸基とカルボキシル基を有するために脱水による吸熱効果に加え、有機酸の脱水作用による炭化促進効果などにより難燃性が高まると推察される。また、生分解性難燃剤の中でアルカリ金属塩、特にカリウム塩が有効なのは、ラジカル捕捉作用による難燃性向上のためと推察される。

【0017】尚、本発明においては、シャーレに難燃性生分解樹脂組成物20gを入れ、水田から採取した土壌を難燃剤の上に覆って検体とし、35℃/80%RHの条件下でオープンに3週間入れ、試験前後の重量変化を確認し、50%以上重量が減少していたら生分解性があると判断した。

【0018】樹脂への分散性を向上させて優れた難燃効果を発現しやすくするため、本発明の難燃性生分解樹脂組成物は、あらかじめ生分解性を損なわない程度にステアリン酸、オレイン酸などの高級脂肪酸またはそのアルカリ金属塩や、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、多価アルコールと脂肪酸のエステルなどの表面処理剤で乾式処理または湿式カップリング処理することも可能である。難燃性生分解樹脂組成物100重量部に対し、これらの表面処理剤0.1~10重量部で処理することもできる。

【0019】また、生分解性難燃剤の耐熱性または耐水性を向上させる目的で、珪素アルコキシドを用いた所謂ゾル-ゲル法にて複合材料系難燃剤とすることも可能である。珪素アルコキシドとしては、例えばテトラメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラプロポキシシラン、その他のアルコキシシランあるいはその誘導体が挙げられる。

【0020】本発明の難燃性生分解樹脂組成物は、上記成分以外に必要なに応じて通常使用されている各種の添加剤、例えば酸化防止剤、核剤、紫外線吸収剤、着色用各種染料、架橋剤、架橋助剤、発泡剤、シリカおよびゼオライトに代表される吸着剤または粘度調整剤、滑剤などの他、各種の金属塩などの難燃助剤を含有させることができる。

【0021】本発明の難燃性生分解樹脂組成物は、上記成分を二本ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、二軸混練機などを用いて熔融混練することにより製造される。

【0022】本発明の難燃性生分解樹脂組成物の代表的なものとして、コンパウンドとマスターバッチが挙げられる。コンパウンドの場合はそのままの組成で、マスターバッチの場合は成形時に熱可塑性樹脂で適宜希釈することにより所望の難燃剤濃度とし、押出機、カレンダー成形機、Tダイ成形機、射出成形機などを用いて成形加工を行い、成形品とされる。

【0023】本発明の難燃性生分解樹脂組成物の成形体を土壌中あるいは水中等に放置した場合は、生分解性難燃剤及び生分解樹脂が生化学的分解を受けて二酸化炭素と水となり全く環境に影響を与えることはない。また、本発明の難燃性生分解樹脂組成物は、難燃性、生分解性を示すほか、機械的強度、ガスバリア性、発泡して断熱効果を示すため、より広範囲な用途に用いられる。特に家電もしくはOA機器の外装または内装部品、電子機器や自動車の分野に使用される電線、高圧電線、チューブおよびテープをはじめとする各種押出成形品、射出成形品、自動車用の内装材および塗料、建材用のフィルム、シートまたは塗料、電気部品などに用いることができる。これらに限定されるものではない。更に、これらの成形体は、耐熱性向上、形状保持などを目的として電子線架橋または化学的架橋などの2次加工をすることも可能である。

【0024】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲はその要旨を越えない限り、実施例に限定されるものではない。以下、部は重量部、%は重量%を表す。

実施例1

ポリ乳酸系の生分解性樹脂であるラクティー(島津製作所製:MFR=5.5g/10min、重量平均分子量14万、ガラス転移温度62℃、融点150℃)を10

0部、特級試薬(+)一酒石酸水素カリウム(キシダ化学製)を20部、モンタン酸ワックスLicowaxE(クラリアント製)を0.5部、イルガノックスB225を0.2部少々混合し、二軸押出機(PCM30、池貝社製)にて200℃混練後、難燃性生分解樹脂組成物を得た。

#### 【0025】実施例2

ラクティエの代わりにポリブチレンサクシネート系生分解性樹脂であるピオノーレ1000(昭和高分子製)を用い、混練温度を180℃とした以外は実施例1と同様に難燃性生分解樹脂組成物を得た。

#### 【0026】実施例3

ラクティエの代わりにポリブチレンサクシネート/アジペート系生分解性樹脂であるピオノーレ3000(昭和高分子製)を用い、混練温度160℃とした以外は実施例1と同様に難燃性生分解樹脂組成物を得た。

【0027】<評価>実施例において作製された本発明の難燃性生分解樹脂組成物について、難燃性及び生分解性の評価を行った。難燃性はUL94HB水平燃焼性試\*

\* 験(試験片:厚さ3.2mm、幅12.7mm、長さ12.7mm、成型温度220℃)により評価した。

【0028】生分解性評価は、シャーレに難燃性生分解樹脂組成物20gを入れ、埼玉県の水田から採取した土壌を難燃剤の上に覆って検体とし、35℃/80%RHの条件下でオープンに3週間静置試験を行い、試験前後の重量変化を確認した。50%以上重量が減少していたら生分解性ありと判断し合格とし、前記の減少が50%未満は生分解性なしと不合格と評価した。

10 【0029】<結果>実施例1~3の難燃性は合格レベルにあり、かつ生分解性も良好であったため、環境に負荷を与えない難燃性生分解樹脂組成物であることを確認できた。

#### 【0030】

【発明の効果】本発明の難燃性生分解樹脂組成物は、その原材料の主成分として生分解性の難燃剤と有機高分子化合物を用いているため、環境に負荷を与えない製品をつくることが可能である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F 1

テーマコード(参考)

H 0 1 B 7/42

C 0 9 K 21/06

// C 0 9 K 21/06

H 0 1 B 7/34

Fターム(参考) 4H028 AA22 AA24 AB04 BA06

4J002 AB011 AB041 AD031 BE021

CF031 CF181 CH021 CL051

EF016 EF036 EG016 EH026

FD136

5G305 AA02 AA20 AB25 AB35 BA13

CA05 CA11 CA41 CA60 CB08

CB13 CB27 CD13

5G315 CA03 CD01 CD13